

4 - 13

PRODUCTION OF HIGH PURITY ALUMINUM NITRIDE POWDER

Patent Number: JP7187620
Publication date: 1995-07-25
Inventor(s): YAMAZAKI MASATO; others: 03
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: ☐ JP7187620
Application Number: JP19930083578 19930409
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B21/072; C04B35/626
EC Classification:
Equivalents: JP3385059B2

Abstract

PURPOSE: To obtain high purity aluminum nitride powder having low uranium and thorium contents, low radiating property, a proper average particle diameter of 2-10µm, high heat conductivity and satisfactory suitability to compacting and sintering and suitable for use as the material of the substrate of a highly integrated semiconductor device.

CONSTITUTION: Org. aluminum purified by distillation and ammonia are brought into a vapor phase reaction at 400-1,200 deg.C and a formed precursor is decarbonized and fired at 1,600-1,900 deg.C to produce the objective high purity aluminum nitride powder suitable for use as the peripheral material of a semiconductor device.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

7-187620

[Title of the Invention]

Production Method of Aluminum Nitride Powder with High Purity

[Abstract]

[Constitution]: To produce an aluminum nitride powder with high purity suitable for a semiconductor peripheral material by causing vapor phase reaction of an organoaluminum refined by distillation with ammonia at 400 to 1200°C and firing the produced precursor at 1600 to 1900°C after decarbonization treatment.

[Effect]: It is possible to obtain an aluminum nitride powder with high purity which scarcely contains uranium and thorium and scarcely radioactive, which has a proper average particle size of 2 to 10 μm , a low oxygen concentration, high thermal conductivity, good sintering property and formability, and which is suitable for a substrate for a highly integrated semiconductor.

[Claim]

1. A production method of an aluminum nitride powder with high purity by vapor phase reaction of an organoaluminum compound with ammonia, the method comprising: refining the organoaluminum compound by distillation; causing reaction with ammonia at 400 to 1200°C; and firing the obtained precursor at 1600 to 1900°C.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to a production method of an aluminum nitride powder. More specifically, the present invention relates to a production method of an aluminum nitride powder with high purity as a raw material of a low radioactive aluminum nitride sintered body which is suitable for a semiconductor peripheral material.

[0002]

[Prior Art]

An aluminum nitride sintered body has drawn attention as a sintered material for various uses due to its high thermal conductivity, good corrosion resistance and high strength at high temperature. Above all, from the viewpoint of the high thermal conductivity, high resistance and well-balanced electric characteristics, applications as a semiconductor substrate material have been rapidly widened. Recent progress of high integration of semiconductors is remarkable and the requests to a substrate become harder to satisfy. Powders with high purity have been obtained as shown in Ceramics 93 [9], 517 (1985) and the like among conventional aluminum nitride powders.

[0003]

Conventionally, the following two methods have been industrialized as synthesis methods of aluminum nitride powders. One is a direct nitridation method of nitriding a metal aluminum powder with nitrogen or ammonia gas, and the other is an alumina reducing method of firing a powder mixture of alumina (aluminum oxide) and carbon under reducing

atmosphere. Further, recently, a production method of aluminum nitride by vapor phase reaction of an organoaluminum and ammonia has been proposed. The metal aluminum or alumina to be used as raw materials for these methods are obtained by dissolving hydrated alumina, i.e., bauxite, as a raw material in an alkali; hydrolyzing it to obtain $\text{Al}(\text{OH})_3$; and fiercely firing $\text{Al}(\text{OH})_3$ to 1000°C or more to obtain alumina. Further, the alumina is melted and electrolyzed with cryolite to obtain metal aluminum.

[0004]

It has been known that bauxite contains uranium and thorium. However, owing to their chemical properties, the uranium and thorium are difficult to be removed from aluminum by the above-mentioned process and the aluminum and alumina produced by such process inevitably contain uranium and thorium.

[0005]

Conventionally available aluminum nitride powders inevitably contain uranium and thorium since they are produced from the foregoing raw materials. An organoaluminum similarly contains uranium and thorium. Table 1 shows the concentrations of uranium and thorium in representative commercially available metal aluminum particles and aluminum nitride powders.

[0006]

[Table 1]

Element to be contained	Commercially available metal aluminum particle	Aluminum nitride by direct nitridation method	Aluminum nitride by alumina reducing method
Uranium (ppb)	500	104	700
Thorium (ppb)	20	26	19

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, along with the progress of high integration of semiconductors in these years, not only the thermal conductivity of the material but also radiation which the material radiates, that is, the concentrations of radioactive elements such as uranium, thorium and the like contained in material has been revealed as problems. That is because the probability of occurrence of erroneous operation, so-called soft error, attributed to α -ray radiated from the radioactive elements is increased more as the integration degree is heightened more.

[0008]

For example, a DRAM, which is one of memory elements with a remarkably high integration degree among semiconductors, stores data based on the existence of a few carrier charges in a storage type capacitor and since α -ray (about 5 MeV per one α particle) radiated at the time of decay of a radioactive element such as uranium and thorium existing in a slight amount in a package material generates electron-positive hole pairs (about 1.4×10^6 /one α particle) in Si of a semiconductor element, when the

electric charge exceeds the critical electric charge, the data is reversed.

[0009]

Today, the allowable limit of this soft error is said to be about 1000 FIT (1 FIT = the probability of occurrence of one error in 10^3 hour) and, in order to satisfy such condition in the case of integration of 64 KBit DRAM or the like, it is required to suppress the content of uranium and thorium to be 50 ppb or less (HIRAI, Bunseki, 9, 639 (1988)).

[0010]

Conventionally, so-called aluminum nitride powders with high purity have been commercially available and the high purity means that cation impurities such as Fe, Si, Ca and the like are scarce or that the oxygen content is little, however the content of radioactive elements is too high to use the powders for semiconductor substrates with high integration degree.

[0011]

Although the thermal conductivity of pure aluminum nitride is said to be about 320 W/m•K, such a high thermal conductivity has not been obtained yet for practical aluminum nitride in crystal state or ceramic form. The most influential cause is oxygen. Oxygen forms solid-solution (the limit of the solid-solution is about 0.5%) by substituting for nitrogen of aluminum nitride and, therefore, voids are formed at the sites of Al in the lattice to cause change from 27 to 0 in the atomic mass at the lattice sites. It is said that since phonon conduction is dominant for the thermal conduction of aluminum nitride, the thermal conductivity is considerably decreased owing to such a cause.

[0012]

Further, in the case oxygen exists exceedingly beyond the solid-solution limit or silicon oxide coexists, it is known that aluminum oxynitride is formed to result in further decrease of the thermal conductivity. Slack, et. al disclose that there is the following relationship shown with Equation 1 between the heat resistance K^{-1} and oxygen content of an aluminum nitride sintered body and when 0 is extrapolated for the oxygen content, the thermal conductivity of the aluminum nitride becomes 319 W/m•K.

[0013]

[Equation 1]

$$K^{-1} = K^{-1}_{1 \text{ theor}} + C \cdot \Delta n / n_g$$

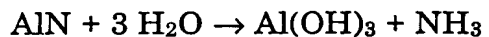
(wherein $C = 0.43$, an experimental value; and $\Delta n / n_g$ denotes oxygen atom density (atom/cm³).

[0014]

The matter of the oxygen impurity content not only concerns the production method but also is relevant to oxygen attributed to oxidation at the time of handling in the case of producing a sintered body from aluminum nitride. Aluminum nitride has a property that it easily react on water along with the following Chemical Reaction Formula 1 and when the particle size is excessively small, aluminum nitride is susceptible to oxidation by water in air at the time of handling to result in purity deterioration. Further, ammonia is simultaneously produced, so that it is expected to obtain aluminum nitride having higher stability in terms of improved working environments and safety.

[0015]

[Chemical Formula 1]



[0016]

[Means for Solving the Problems]

In order to solve the above-mentioned problems, the present inventors have made investigations into a method for economically producing an aluminum nitride powder with high purity. Consequently, the present inventors have accomplished a production method of an aluminum nitride powder with a suppressed content of uranium and thorium, which has conventionally been said to be impossible, and completed the present invention.

[0017]

More specifically, according to the present invention, a production method of an aluminum nitride powder with high purity by vapor phase reaction of an organoaluminum compound with ammonia, comprises: refining the organoaluminum compound by distillation; causing reaction with ammonia at 400 to 1200°C; and firing the obtained precursor at 1600 to 1900°C.

[0018]

According to the method of the present invention, it is made possible to produce an aluminum nitride powder with high purity which has a content of thorium suppressed to 10 ppb or less and the total content of uranium and thorium suppressed to 50 ppb or less. As compared with a conventional aluminum nitride powder containing several hundreds by ppb

and several tens by ppb of uranium and thorium, respectively, their concentrations are lowered to one tenth or less. That leads to proportional decrease of the probability of α -ray generation and thus it is innovative and industrially remarkably meaningful.

[0019]

Further, the average particle size of an aluminum nitride powder is desirable to be 2 to 10 μm as described later. The particle size in such a range can be easily obtained by the step of firing the precursor obtained by vapor phase reaction of an organoaluminum and ammonia in the method of the present invention at 1600 to 1900°C. When the particle size is 2 μm or less, the stability is deteriorated and the oxygen concentration is increased at the time of handling to result in easiness of ammonia generation. On the other hand, when it is 10 μm or more, the sintering property deteriorates and normal pressure sintering tends to be difficult.

[0020]

The organoaluminum to be used as a raw material of the present invention means $\text{AlR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ (R_1 , R_2 and R_3 denote combinations of one or more C_1 to C_4 alkyls such as CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, and the like) and they are similar to alumina in terms of utilization of metal aluminum as a raw material and the organoaluminum is synthesized by reaction of a metal aluminum with hydrogen and ethylene-type hydrocarbons.

[0021]

Examples of a representative organoaluminum include triethylaluminum and triisobutylaluminum which are easy to obtain industrially, and they are respectively in liquid state at a normal

temperature and cannot be said to be so stable to heating; however, uranium, thorium and the like contained in raw materials can be removed by refining by vacuum distillation to increase the purity.

[0022]

However, since the organoaluminum is extremely active and impossible to handle in air, the contents of uranium and thorium cannot be measured previously; however, distillation refining of a commercially available organoaluminum at refluxing ratio 1 or more in theoretically two-step refining towers or more makes it possible to suppress thorium in synthesized aluminum nitride to 10 ppb or less and uranium and thorium to 50 ppb or less in total.

[0023]

The present invention makes it possible to obtain an aluminum nitride with high purity which has an extremely slight content of uranium and thorium and synthesized using an organoaluminum compound, and which is refined by the above-mentioned method, by introducing the evaporated refined organoaluminum into a reactor by a carrier gas such as H_2 , N_2 , He, Ar and the like and simultaneously introducing NH_3 into the reactor and causing vapor phase reaction of the organoaluminum and NH_3 at 400 to 1200°C.

[0024]

It is noted that the average particle size in the present invention means the size measured by a laser diffraction and diffusion type particle size distribution measurement apparatus. The concentration analysis of uranium and thorium is carried out using the analysis value by ICP-MS.

Further, analysis of oxygen concentration is carried out using an analyzer for analyzing oxygen/nitrogen in ceramic (EMGA-2800 manufactured by Horiba Manufacturing Co.).

[0025]

[Examples]

Hereinafter, the present invention will be specifically described by way of examples; however, the present invention will not be limited to these examples.

[0026]

Example 1

After being synthesized, triethylaluminum was subjected to refining distillation in a theoretically 5-step refining tower at 135°C temperature, 14 mmHg pressure, and 1.5 refluxing ratio to obtain a raw material. An empty tower reactor controlled to be at 800°C by an externally heating furnace with an inner diameter of 8 cm and a length of 2 m was loaded with NH_3 at 660 g (38.8 mole)/h and the triethylaluminum refined by distillation at 240 g (2.11 mole)/h using nitrogen gas as a carrier to cause reaction and the reaction product in form of fume was collected by a sintered metal filter made of SUS 316 to obtain about 84 g of a product.

[0027]

After that, the aluminum nitride precursor was quantitatively and continuously supplied to a rotary kiln in which a part of the bent gas from the reactor was circulated to carry out decarbonization at 1200°C. The obtained product was put in a crucible made of carbon and heated to 1750°C in nitrogen atmosphere and kept at the temperature for 3 hours and then

cooled to a room temperature. The obtained white powder was subjected to ICP-MS analysis and laser diffraction, diffusion type particle size distribution measurement. The results are shown in Table 2.

[0028]

[Table 2]

Firing temperature (°C)	1750
Average particle size (μm)	2.9
Specific surface area (m ² /g)	1.1
Oxygen (%)	0.22
Uranium (ppb)	2.5
Thorium (ppb)	1>

[0029]

Comparative Example 1

An empty tower reactor controlled to be at 800°C by an externally heating furnace with an inner diameter of 8 cm and a length of 2 m was loaded with NH₃ at 660 g (38.8 mole)/h and the triethylaluminum refined by distillation at 240 g (2.11 mole)/h using nitrogen gas as a carrier to cause reaction and the reaction product in form of fume was collected by a sintered metal filter made of SUS 316 to obtain about 84 g of an aluminum nitride precursor.

[0030]

After that, the aluminum nitride precursor was quantitatively and continuously supplied to a rotary kiln in which a part of the bent gas from the reactor was circulated to carry out decarbonization at 1200°C. The obtained product was put in a crucible made of carbon and heated to 1500°C in nitrogen atmosphere and kept at the temperature for 3 hours and then cooled to a room temperature. The obtained white powder was subjected to

ICP-MS analysis and laser diffraction, diffusion type particle size distribution measurement. The results are shown in Table 3.

[0031]

[Table 3]

Firing temperature (°C)	1500
Average particle size (μm)	0.96
Specific surface area (m ² /g)	3.8
Oxygen (%)	0.45
Uranium (ppb)	2.2
Thorium (ppb)	1>

[0032]

Comparative Example 2

An empty tower reactor controlled to be at 800°C by an externally heating furnace with an inner diameter of 8 cm and a length of 2 m was loaded with NH₃ at 660 g (38.8 mole)/h and triethylaluminum before refining at 240 g (2.11 mole)/h using nitrogen gas as a carrier to cause reaction and the reaction product in form of fume was collected by a sintered metal filter made of SUS 316 to obtain about 84 g of a product.

[0033]

After that, the aluminum nitride precursor was quantitatively and continuously supplied to a rotary kiln in which a part of the bent gas from the reactor was circulated to carry out decarbonization at 1200°C. The obtained product was put in a crucible made of carbon and heated to 1750°C in nitrogen atmosphere and kept at the temperature for 3 hours and then cooled to a room temperature. The obtained white powder was subjected to ICP-MS analysis and laser diffraction, diffusion type particle size distribution measurement. The results are shown in Table 4.

[0034]

[Table 4]

Firing temperature (°C)	1750
Average particle size (μm)	2.9
Specific surface area (m ² /g)	1.1
Oxygen (%)	0.28
Uranium (ppb)	410
Thorium (ppb)	7

[0035]

Example 2

3% by weight of yttrium oxide was added to the aluminum nitride powder obtained in Example 1 and mixed evenly in ethanol. The mixture was dried and then about 2 g of the mixture was uniaxially molded at 300 kg/cm² using a die with an inner diameter of 1 cm and further rubber-pressed at 1 t/cm² pressure to obtain a formed body. The formed body was kept at 1800°C for 3 hours in a carbon crucible to obtain a sintered body. The density of the sintered body was found to be 3.26 g/cc by measurement by Archimedes' method. The thermal conductivity was found to be 210 W/m•K by measurement by laser flash method using a specimen of the sintered body polished to have a thickness of 3 mm.

[0036]

Example 3

Using the powders obtained by Example 1 and Comparative Example 1, the alteration of the concentration of the contained oxygen with the lapse of time was investigated by storing the powders in a desiccator containing a drying agent and in air at a room temperature to obtain the results shown in Table 5.

[0037]

[Table 5]

Days for storage	Storage in desiccator		Storage in air	
	Example 1	Comparative Example 1	Example 1	Comparative Example 1
0	0.22	0.45	0.22	0.45
1	0.24	0.45	0.26	0.46
2	0.26	0.45	0.26	0.46
6	0.26	0.46	0.28	0.50
10	0.25	-	0.28	-
20	0.26	0.59	0.31	0.86
29	0.25	0.68	0.34	1.20

Note: the oxygen concentration in the table is based on wt.%.

[0038]

Example 4

After the experiment of storage in air in Example 3, the aluminum nitride powder was sintered in the similar manner to Example 2 and the density and the thermal conductivity of the sintered body were measured to obtain the results shown in Table 6.

[0039]

[Table 6]

Sample	Oxygen concentration (wt.%)	Density of sintered body (g/cc)	Thermal conductivity (W/m•K)
Example 1	0.34	3.26	208
Comparative Example 1	1.20	3.26	149

[0040]

Comparative Example 3

An aluminum nitride precursor was obtained by reaction of NH_3 and refined triethylaluminum in the similar manner to Comparative Example 1 and quantitatively and continuously supplied to a rotary kiln in which a part of the bent gas from the reactor was circulated to carry out decarbonization at 1200°C . The obtained product was put in a crucible made of carbon and heated to 1950°C in nitrogen atmosphere and kept at the temperature for 3 hours and then cooled to a room temperature.

[0041]

The obtained white powder was partially agglomerated and particle size distribution was measured after the powder was pulverized in a mortar to find that the average particle size was $34\text{ }\mu\text{m}$. The powder was further subjected to SEM measurement to find that the powder was firmly agglomerated and partially sintered. And the partially agglomerated and coarsened particles could not be pulverized by an air current pulverizer.

[0042]

[Effects of the Invention]

An aluminum nitride powder of the present invention scarcely contains uranium and thorium and a semiconductor substrate produced from it can be scarcely radioactive. The powder has a proper average particle size, a low oxygen concentration, high thermal conductivity and excellent sintering formability, and is thus suitable for high integration of semiconductors and remarkably advantageous for industrial uses.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-187620

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 21/072		M		
C04B 35/626			C04B 35/58	102 Q

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平5-83578	(71) 出願人 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日 平成5年(1993)4月9日	(72) 発明者 山崎 正人 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧化学株式会社内 (72) 発明者 田中 将夫 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧化学株式会社内 (72) 発明者 須藤 和冬 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧化学株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度窒化アルミニウム粉末の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 蒸留精製した有機アルミニウムをアンモニアと400～1200℃において気相反応させ、生成した前駆体を脱炭処理したのちに1600～1900℃において焼成することにより、半導体周辺材料に適した高純度窒化アルミニウム粉末を製造する。

【効果】 ウラン、トリウム含有量が少なく低放射性であり、又平均粒径が2～10μmと適切で酸素濃度が低く、熱伝導率が高く、焼結成形性の良好な高集積化半導体の基板として適した高純度窒化アルミニウム粉末が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機アルミニウム化合物とアンモニアとを気相反応させることにより窒化アルミニウムを製造する方法において、先ず有機アルミニウムを蒸留精製し、これをアンモニアと400～1200℃の温度で反応せしめ、得られた前駆体を1600～1900℃の温度で焼成する事の特徴とする、高純度窒化アルミニウム粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒化アルミニウム粉末の製造方法に関する。詳しくは、半導体周辺材料として好適に用いられる低放射性窒化アルミニウム焼結体原料としての高純度窒化アルミニウム粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】窒化アルミニウム焼結体は高熱伝導率、良好な耐食性、高い高温強度等の特徴を有するため各種焼結材料として注目されている。なかでも近年、高熱伝導率、高抵抗及びバランスのとれた電気的性質から半導体基板材料としての用途が急拡大している。最近の半導体の高集積化の進歩は著しく、基板に求められる要求もきびしいものがある。従来の窒化アルミニウム粉末は、窯業協会誌 93[9]517(1985)等に表示されているようにかなり高純度なものが得られている。

【0003】従来、窒化アルミニウム粉末の合成方法としては次の2つの方法が工業化されていた。ひとつは金

属アルミニウム粉末を窒素またはアンモニアガスで窒化する直接窒化法であり、もうひとつはアルミナ(酸化アルミニウム)とカーボンの粉末混合物を還元雰囲気下で焼成するアルミナ還元法である。また最近、有機アルミニウムとアンモニアの気相反応による窒化アルミニウムの製造も提案されている。これらの方法では原料として使用する金属アルミニウムあるいはアルミナは、原料物質であるアルミナ水和物即ちボーキサイトをアルカリに溶解し、加水分解して $Al(OH)_3$ とし、これを1000℃以上に強熱してアルミナとしている。さらに、これを氷晶石とともに熔融電解して得られるのが金属アルミニウムである。

【0004】さて、ボーキサイト中にはウラン、トリウムを含有することが知られている。しかし、ウラン、トリウムはそれらの化学的性質から、上記のプロセスによってはアルミニウムからの除去が困難であり、これらから製造されたアルミニウムおよびアルミナは必然的にウラン、トリウムを含有する。

【0005】従来存在した窒化アルミニウム粉末は、これらを原料とするため必然的にウラン、トリウムを含有するものであった。また有機アルミニウムも同様にウラン、トリウムを含有する。〔表1〕に代表的な市販の金属アルミニウム粒、窒化アルミニウム粉末のウラン、トリウム含有濃度を示す。

【0006】

【表1】

含有元素	市販金属アルミニウム粒子	直接窒化法による窒化アルミニウム	アルミナ還元法による窒化アルミニウム
ウラン (ppb)	500	104	700
トリウム (ppb)	20	26	19

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、最近ではさらに半導体の高集積化が進み熱伝導率のみならずその材質が発生する放射線、換言するとその含有するウラン、トリウム等の放射性元素の濃度が問題点として顕在化してきた。これは放射性元素の出す α 線によりソフトエラーといわれる誤動作を起こす確率が集積度が高くなればなるほど大きくなるからである。

【0008】例えば、半導体の中でも集積度の著しいメモリー素子の一種であるDRAMは蓄積コンデンサに少数のキャリア電荷があるかないかという形でデータを蓄積しているが、パッケージ材料中に微量存在するウラン、トリウム等の放射性元素が崩壊する際に放出する α 線(α 粒子1個あたり約5MeV)は、半導体素子のSi中に電子-正孔対を発生(約 1.4×10^4 個/ α 粒子1個)するため、この電荷が臨界電荷以上になるとデータの反転を引き起こす。

【0009】現在、このソフトエラーの許容限界は、およそ1000FIT(1FIT=10⁶時間に1回の故障が起こる確

率)といわれており、64KbitDRAM級の集積度ではこの条件を満たすためにはウラン、トリウムの含有量を50ppb以下とする必要があるといわれている(平井、ぶんせき、9,639(1988))。

【0010】従来、高純度の窒化アルミニウム粉末と称されるものは市販されていたが、その高純度の意味はFe、Si、Ca等の陽イオン不純物、あるいは酸素含有量が少ないという意味であり、放射性元素の含有量は高く、集積度の高い半導体基板用途には使用できないものであった。

【0011】また純粋な窒化アルミニウムの熱伝導率は約320W/m・Kといわれているが、現実の窒化アルミニウムの単結晶やセラミックスではそれだけの熱伝導率は得られていない。この最大の原因は酸素である。酸素は窒化アルミニウム中の窒素と置換して固溶し(固溶限界は約0.5%)、このために、格子中のAlの位置に、空孔が生じて格子点の原子質量が27から0に変化する。窒化アルミニウムでは、フォノン伝導による熱伝導が支配的であるため、これが原因となって熱伝導率が大きく低下す

るといわれている。

【0012】さらに、固溶限界を越えて酸素が存在する場合や酸化珪素が共存する場合には、アルミニウムの酸化物が形成されて、熱伝導率がさらに低下することが知られている。Slack らによれば、窒化アルミニウム焼結体の熱抵抗 K^{-1} と酸素含有量との間には次の【数1】で示す関係が成り立ち、酸素含有量を0に外挿すると窒化アルミニウムの熱伝導率は319W/m・Kになると示されている。

【0013】

【数1】 $K^{-1} = K^{-1}_0 + C \cdot \Delta n/n_0$

(ただし、 $C=0.43$ で実験値であり、 $\Delta n/n_0$ は酸素の原子密度(atoms/cm³)をあらわす)。

【0014】酸素不純物含有の問題は製造法の問題だけでなく、窒化アルミニウムを焼結体等の製品とする際におけるハンドリング時の酸化によるものも無視することができない。窒化アルミニウムは次の反応式【化1】に示す反応により水と容易に反応する性質を有しており、粒子径が過度に小さいとハンドリング時に空気中の水分によって酸化を受け易く、純度が低下するのである。また同時にアンモニアも生成するため、作業環境、安全の面でもより安定性の高い窒化アルミニウムが望まれていた。

【0015】

【化1】 $AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3$

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題点を解決するため、高純度の窒化アルミニウム粉末を安価に製造する方法について鋭意研究を行ってきた。その結果、従来は不可能とされていたウラントリウムの含有濃度を低く抑えた窒化アルミニウム粉末の製法を開発することが出来、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち本発明の高純度窒化アルミニウム粉末の製造方法は、有機アルミニウム化合物とアンモニアとを気相反応させることにより窒化アルミニウムを製造する方法において、先ず有機アルミニウムを蒸留精製し、これをアンモニアと400～1200℃の温度で反応せしめ、得られた中間体を1600～1900℃の温度で焼成する事の特徴とするものである。

【0018】本発明の方法によればトリウムの含有量は10ppb以下となり、且つ、ウランとトリウムの含有量の合計が50ppb以下である高純度窒化アルミニウム粉末を得ることが出来る。従来の窒化アルミニウム粉末が、ウランおよびトリウムをそれぞれ数百ppb、数十ppb含有することと比較すると、これらの濃度は十分の一以下となる。これは α 線発生率も比例して減少し、画期的なことであり、その工業的価値は非常に高い。

【0019】また窒化アルミニウム粉末の平均粒子径は後述のように2～10 μ mとすることが望ましいが、本発明の方法においては有機アルミニウムとアンモニアの気

相反応で得られた前駆体を1600～1900℃で焼成することで、この範囲の粒子径が容易に得られる。この粒子径は2 μ m以下では安定性が悪くハンドリングの際に酸素濃度が増大し、アンモニアの発生が起りやすい。また10 μ m以上では焼結性が悪化して常圧焼結が難しくなる傾向にある。

【0020】本発明の原料として使用される有機アルミニウムは $AlR_1R_2R_3$ (R_1, R_2, R_3 は $CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7$ などの $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のひとつ以上の組み合わせ)であり、これらは金属アルミニウムを原料物質として用いる点ではアルミナと同様であるが、有機アルミニウムは金属アルミニウムと水素、エチレン系炭化水素との反応によって合成される。

【0021】代表的な有機アルミニウムとして、工業的にも入手の容易なトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムがあげられるが、これらはそれぞれ常温で液体であり、加熱に対してそれほど安定な化合物とは言えないが、減圧蒸留により精製し高純度化することによって原料中に含有されるウラン、トリウム等を除去することが出来る。

【0022】ただし、有機アルミニウムは、非常に高活性であり、空気中での取扱いが不可能であるため、これに含まれるウラン、トリウム含有量を予め測定することはできないが、市販有機アルミニウムを理論段2段以上の精留塔において還流比1以上で蒸留精製することにより、合成した窒化アルミニウム中のトリウムを10ppb以下とし、且つウランとトリウムの合計を50ppb以下とすることが出来る。

【0023】本発明は、上記の方法に基づいて精製した有機アルミニウム化合物を用いて成されたものであって、気化した精製有機アルミニウム化合物を、 H_2, N_2, He, Ar などのキャリアガスにて反応器内に導入し、これと同時に同じく反応器内に NH_3 を導入し、有機アルミニウムと NH_3 とを400～1200℃の温度で気相反応させることによってウラン、トリウムの含有量が非常に少ない高純度の窒化アルミニウムを得ることが出来るものである。

【0024】なお、本発明における平均粒子径とはレーザ回折・散乱式の粒径分布測定装置による。ウラン、及びトリウムの濃度分析は、ICP-MSによる分析値を用いた。また、酸素濃度の分析にはセラミックス中酸素・窒素分析装置(堀場製作所製EMGA-2800)を用いた。

【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に例示するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】実施例1

トリエチルアルミニウムを合成後、理論段5段の精留塔において、温度135℃、圧力14mmHg、還流比1.5で精蒸留を行った後原料とした。内径8cm、長さ2mの外部加

熱炉により800℃に温度制御された空塔反応器に NH_3 を毎時660g(38.8モル)、蒸留によって精製したトリエチルアルミニウムを窒素ガスをキャリアーとして毎時240g(2.11モル)フィードし、反応させフューム状の反応生成物をSUS316製の焼結金属フィルターにより捕集したところ約84gの生成物を得た。

【0027】しかるのち、前記反応器ベントガスの一部を流通したロータリーキルンに該窒化アルミニウム前駆体を連続的に定量供給し1200℃で脱炭処理を行った。この結果得られた生成物をカーボン製坩堝に置いて、窒素ガス雰囲気下で1750℃に昇温し、同温度で3時間保持した後室温まで降温した。得られた白色の粉体についてICP-MS分析およびレーザー回折・散乱式粒径分布測定を行った。その結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

焼成温度 (℃)	1750
平均粒子径 (μm)	2.9
比表面積 (m ² /g)	1.1
酸素 (%)	0.22
ウラン (ppb)	2.5
トリウム (ppb)	1>

【0029】比較例1

内径8cm、長さ2mの外部加熱炉により、800℃に温度制御された空塔反応器に NH_3 を毎時660g(38.8モル)、蒸留によって精製したトリエチルアルミニウムを窒素ガスをキャリアーとして毎時240g(2.11モル)フィードし、反応させフューム状の反応生成物をSUS316製の焼結金属フィルターにより捕集したところ約84gの窒化アルミニウム前駆体を得た。

【0030】しかるのち、前記反応器ベントガスの一部を流通したロータリーキルンにこの窒化アルミニウム前駆体を連続的に定量供給し1200℃で脱炭処理を行った。この結果得られた生成物をカーボン製坩堝に置いて、窒素ガス雰囲気下で1500℃に昇温し、同温度で3時間保持した後、室温まで降温した。得られた白色の粉体についてICP-MS分析およびレーザー回折・散乱式粒径分布測定を行った。その結果を表3に示す。

【0031】

【表3】

焼成温度 (℃)	1500
平均粒子径 (μm)	0.98
比表面積 (m ² /g)	3.8
酸素 (%)	0.45
ウラン (ppb)	2.2
トリウム (ppb)	1>

【0032】比較例2

内径8cm、長さ2mの外部加熱炉により、800℃に温度制御された空塔反応器に NH_3 を毎時660g(38.8モル)、精製前のトリエチルアルミニウムを窒素ガスをキャリアーとして毎時240g(2.11モル)フィードし、反応させフューム状の反応生成物をSUS316製の焼結金属フィルターにより捕集したところ約84gの生成物を得た。

【0033】しかる後、前記反応器ベントガスの一部を流通したロータリーキルンにこの窒化アルミニウム前駆体を連続的に定量供給しながら1200℃で脱炭処理を行なった。得られた生成物をカーボン製坩堝に置いて、窒素ガス雰囲気下で1750℃に昇温し、同温度で3時間保持した後室温まで降温した。得られた白色の粉体についてICP-MS分析およびレーザー回折・散乱式粒径分布測定を行った。その結果を表4に示す。

【0034】

【表4】

焼成温度 (℃)	1750
平均粒子径 (μ)	2.9
比表面積 (m ² /g)	1.1
酸素 (%)	0.28
ウラン (ppb)	410
トリウム (ppb)	7

【0035】実施例2

実施例1で得られた窒化アルミニウム粉末に酸化イットリウム3重量%を添加し、エタノール中で均一に混合した。混合物を乾燥後、その約2gを内径1cmの金型を用いて300Kg/cm²で一軸成形し、さらに1t/cm²の圧力でラバープレスして成形体とした。この成形体をカーボン坩堝中で1800℃、3時間保持し、焼結体とした。この焼結体の密度をアルキメデス法によって測定したところ、3.26g/ccであった。また、この焼結体を厚さ3mmに研磨した後レーザーフラッシュ法によって熱伝導率を測定したところ熱伝導率は210 W/m・Kであった。

【0036】実施例3

実施例1及び比較例1で得られた粉末を用いて、乾燥剤入りデシケーター中および空気中で室温に保存し、含有酸素濃度の経時変化を調べたところ表5の様な結果が得られた。

【0037】

【表5】

放置日数	デシケータ内保存		空气中保存	
	実施例 1	比較例 1	実施例 1	比較例 1
0	0.22	0.45	0.22	0.45
1	0.24	0.45	0.26	0.46
2	0.26	0.45	0.26	0.46
6	0.26	0.46	0.28	0.50
10	0.25	—	0.28	—
20	0.26	0.59	0.31	0.86
29	0.25	0.68	0.34	1.20

注) 表中の含有酸素濃度はWt% で示す。

【0038】実施例4

実施例3の空气中放置実験後の窒化アルミニウム粉末に対して、実施例2と同様の処方により焼結を行い焼結体密度および熱伝導率を測定したところ、表6の結果が得

られた。

【0039】

20 【表6】

試料	酸素濃度 (wt%)	焼結体密度 (g/cc)	熱伝導率 (W/m K)
実施例 1	0.84	8.26	208
比較例 1	1.20	9.26	149

【0040】比較例3

比較例1と同様にしてNH₃と精製トリエチリアルミニウムを反応させて窒化アルミニウム前駆体を得て、反応器ベントガスの一部を流通したロータリーキルンにこの窒化アルミニウム前駆体を連続的に定量供給し、1200℃で脱炭処理を行った。得られた生成物をカーボン製坩堝に置いて窒素ガス雰囲気下で1950℃に昇温し、同温度で3時間保持した後、室温まで降温した。

【0041】得られた白色粉体は部分的に塊状となっており、これを乳鉢で粉碎し粒径分布測定を行なったところ平均粒径は34μmであった。これをさらにSEM観察し

たところ強く凝集しており一部焼結している様子がみられたが、これらの一部粗大化した粒子は気流粉碎機による粉碎によっても微粉化することは出来なかった。

【0042】

【発明の効果】本発明の窒化アルミニウム粉末は、ウラン及びトリウムの含有量が少なく、これにより製造される半導体基板を低放射性とすることができ、また平均粒径が適切で酸素濃度が低く熱伝導率も高く、焼結成形性が良く半導体の高集積化に適したものが得られ、工業的に利するところ極めて大である。

フロントページの続き

(72)発明者 脇村 和生

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東庄
化学株式会社内